Ueber

Verbindungen von Selenaten mit Jodaten, Phosphaten und Arsenaten.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der Königl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt am 10. Januar 1903

von

Georg Barttlingck

aus Hildesheim (Provinz Hannover).

München 1903.

Druck der Akademischen Buchdruckerei von F. Straub.

Ueber

Verbindungen von Selenaten mit Jodaten, Phosphaten und Arsenaten.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der Königl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt am 10. Januar 1903

von

Georg Barttlingck

aus Hildesheim (Provinz Hannover).

München 1903.

Druck der Akademischen Buchdruckerei von F. Straub.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552325_0106

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Obermedizinalrat Professor Dr. Hilger für das Wohlwollen und das Interesse, welches er meinen Studien und besonders der vorliegenden Untersuchung jederzeit entgegengebracht hat sowie Herrn Professor Dr. Weinland, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung die vorliegende Arbeit entstanden ist, auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Verbindungen von Jodaten mit Säuren bezw. deren Salzen der sechsten Gruppe der Elemente kennt man bis jetzt von der Schwefelsäure, der Tellursäure, der Chromsäure, der Molybdänsäure und der Wolframsäure, und zwar von der Schwefelsäure[1]) die Formen:

$$J_2O_5,\ 2SO_3,\ 2K_2O,\ H_2O;\ J_2O_5,\ SO_3,\ K_2O \text{ und}$$
$$2J_2O_5,\ 8SO_3,\ 5K_2O.$$

Das erstere dieser Salze hat Marignac dargestellt, es wurde später auch von Blomstrand[2]) erhalten; die Existenz der beiden andern von Serullas[3]) bezw. Rammelsberg[4]) beschriebenen Salze wird von Marignac bezweifelt.

Von Tellurjodaten[5]) wurden zwei Formen beobachtet:

1. $J_2O_5,\ 2TeO_3,\ R_2O,\ nH_2O,$
2. $J_2O_5,\ TeO_3,\ K_2O,\ 3H_2O.$

Den Chromjodaten[6]) kommt die Formel

$$J_2O_5,\ 2CrO_3,\ R_2O,\ H_2O \text{ zu.}$$

Die Molybdänjodate[7]) zeigen vorwiegend die Form:

$$J_2O_5,\ 2MoO_3,\ nR_2O,\ mH_2O.$$

---

[1]) Gmelin-Kraut, 6. Aufl. [2] **1**, 67.

[2]) Journ. prakt. Chem. [2] **40** (1889), 305.

[3]) Ann. Chim. Phys. **43** (1830), 117.

[4]) Pogg. Ann. **97** (1856), 96.

[5]) Weinland und Prause, Zeitschr. anorg. Chem. **28** (1901), 45.

[6]) Berg, Compt. rend. **104** (1887), 1514; **111** (1890), 42; Blomstrand, l. c.

[7]) Blomstrand, l. c.; Chrétien, Compt. rend. **123** (1896), 178; Ann. Chim. Phys. [7] **15** (1898) 358; Rosenheim und Liebknecht, Ann. Chem. **308** (1899), 48.

Ausserdem existiert ein Natriumsalz der Formel:

$$J_2O_5,\ 4MoO_3,\ Na_2O$$

sowie ein Silbersalz:

$$4J_2O_5,\ 3MoO_3,\ 4Ag_2O$$

und die entsprechende Uranylverbindung.

Die Zusammensetzung der Wolframjodate[1]) entspricht der Formel:

$$J_2O_5,\ 2WO_3,\ R_2O,\ nH_2O.$$

Bei der Mehrzahl dieser Verbindungen kommt demnach auf 1 Mol. Jodsäure (JO_3H) 1 Mol. der betr. Säure, nur einige Verbindungen der Tellursäure und Molybdänsäure und einige — unsichere — der Schwefelsäure weisen eine andere Zusammensetzung auf.

Die zwischen Schwefelsäure und Tellursäure liegende Selensäure war auf ihre Fähigkeit, sich mit Jodaten zu verbinden, nicht untersucht worden, und da, wie erwähnt, die Tellurjodate eine andere Zusammensetzung aufwiesen als die Sulfatjodate, war es interessant zu sehen, welche Formen die Selenatjodate zeigen würden.

Ich beobachtete folgende zwei:

1. $J_2O_5,\ 2SeO_3,\ 2R_2O,\ H_2O,$
2. $3J_2O_5,\ 2SeO_3,\ 2R_2O,\ 5H_2O.$

Die erste zeigt, wie die meisten andern, das Verhältnis $JO_3H : SeO_4H_2 = 1:1$ und entspricht dem oben erwähnten, von Marignac und Blomstrand dargestellten Sulfatjodat vollständig.

Schreibt man die Verbindungen dieser Form der Anschaulichkeit wegen als Doppelsalze, so stellen sie ein

---

[1]) Blomstrand, l. c.; Chrétien, l. c.

solches von 1 Mol. saurem Selenat mit 1 Mol. neutralem Jodat dar, z. B. das Kaliumsalz:

$$J_2O_5,\ 2SeO_3,\ 2K_2O,\ H_2O = 2(JO_3\ K \cdot SeO_4HK).$$

Die zweite Form ist bis jetzt bei keiner andern Säure eines sechswertigen Elementes beobachtet worden; bei ihr verhalten sich $JO_3H : SeO_4H_2 = 3 : 1$.

Schon bei den Tellurjodaten war eine Steigerung der Jodsäure gefunden worden, und zwar: $JO_3H : TeO_4H_2 = 2 : 1$.

Als Doppelsalz angesehen, erscheint dieses Selenatjodat als ein solches von 1 Mol. Trijodat mit 1 Mol. saurem Selenat:

$$3J_2O_5,\ 2SeO_3,\ 2R_2O,\ 5H_2O$$
$$= 2(JO_3R \cdot 2JO_3H \cdot SeO_4HR \cdot H_2O)$$

Die Aehnlichkeit der Schwefelsäure mit der Selensäure liess es als möglich erscheinen, dass auch die Schwefelsäure zur Bildung dieser Salzform befähigt sei. Es gelang indessen nicht, sie zu erhalten. Bei diesen letzteren Versuchen habe ich so wenig wie Marignac und Blomstrand die beiden andern oben erwähnten, von Serullas bezw. Rammelsberg beschriebenen Sulfatjodate beobachtet, sondern nur, wie jene beiden Autoren das Kaliumsalz

$$J_2O_5,\ 2SO_3,\ 2K_2O,\ H_2O.$$

Es sei hier erwähnt, dass meine Versuche, ein diesem Kaliumsalz entsprechendes Ammonium- und Rubidiumsalz, deren Existenz man hätte für wahrscheinlich halten sollen, darzustellen, erfolglos waren. Die Selensäure dagegen lieferte zwar ein Ammoniumsalz, aber kein Rubidiumsalz.

Der Uebersichtlichkeit halber seien die bis jetzt aufgefundenen Verbindungen von Jodaten mit Sulfaten, Selenaten und Tellursäure zusammengestellt:

$JO_3H : SO_4H_2$ (SeO_4H_2, TeO_4H_2) = 1 : 1	J_2O_5, $2SO_3$, $2K_2O$, H_2O oder $JO_3K \cdot SO_4HK$.	J_2O_5, $2SeO_3$, $2K_2O$, H_2O oder $JO_3K \cdot SeO_4HK$ und die entsprechende Ammoniumverbindung.	J_2O_5, $2TeO_3$, K_2O, $6H_2O$ oder $JO_3K \cdot TeO_4H_2 . 2H_2O$ und die entsprechnde Rubidium- und Ammonium-verbindung.
$JO_3H : TeO_4H_2 = 2 : 1$	—	—	J_2O_5, TeO_3, K_2O, $3H_2O$ oder $2JO_3K \cdot TeO_4H_2 \cdot 2H_2O$.
$JO_3H : SeO_4H_2 = 3 : 1$	—	$3J_2O_5$, $2SeO_3$, $2K_2O$, $5H_2O$ oder $JO_3K \cdot 2JO_3H \cdot SeO_4HK \cdot H_2O$ und die entsprechende Rubidium- und Ammonium-verbindung.	—

Was die Darstellung der Selenatjodate betrifft, so erhält man sie nie aus Lösungen, die die Komponenten in der der Formel entsprechenden Menge enthalten, stets musste die Menge der Selensäure bedeutend gesteigert werden, da sich sonst saures Jodat ausschied.

Ob man Selenatmonojodat oder Selenattrijodat erhält, hängt nur vom Verhältnis der Jodsäure zum Alkali ab; zur Darstellung der Selenattrijodate muss die Menge des Alkalis reduziert werden, da hierdurch aus den neutralen Jodaten die sauren, in den Doppelsalzen enthaltenen Jodate entstehen.

Die Selenatjodate zeigen sehr gutes Krystallisationsvermögen.

Ihre wässerige Lösung zeigt sämtliche Reaktionen der Selensäure und der Jodsäure.

Fernerhin wurde die Selensäure auf ihr Vermögen, auch mit Phosphaten und Arsenaten sich zu verbinden, untersucht, und es wurden hierbei folgende Formen beobachtet:

1. $P_2O_5(As_2O_5)$, $2SeO_3$, $2R_2O$, $3H_2O$

oder als Doppelsalz geschrieben:

$$P(As)O_4H_2R \cdot SeO_4HR,$$

2. $P_2O_5(As_2O_5)$, $5SeO_3$, $3{,}5\,K_2O$, $5{,}5\,H_2O$

oder:

$$2P(As)O_4H_2K \cdot 5SeO_4HK \cdot H_2O.$$

Die erstere mit dem Verhältnis $P_2O_5(As_2O_5) : SeO_3 = 1:2$ entspricht vollkommen dem von Jacquelain[1]) entdeckten Sulfatphosphat sowie dem von Friedheim[2]) genau untersuchten Sulfatarsenat. Dasselbe Verhältnis zwischen sechs- und fünfwertiger Säure zeigen das ebenfalls von Jacquelain[1]) dargestellte Sulfatnitrat: N_2O_5, $2SO_3$, $2K_2O$, H_2O und das

[1]) Ann. Chim. Phys. [2] **70** (1839), 317.
[2]) Zeitschr. anorg. Chem. **6** (1894), 273.

von Weinland und Prause[1]) beschriebene Natriumtellurphosphat bezw. -arsenat:

$$P_2O_5(As_2O_5),\ 2TeO_3,\ 2Na_2O,\ 9H_2O.$$

Die zweite Form mit dem Verhältnis $P_2O_5(As_2O_5) : SeO_3 = 1 : 5$, aber mit anderem Alkaligehalt, wurde bis jetzt nur bei einigen Phosphormolybdänaten beobachtet:

$$P_2O_5,\ 5MoO_3,\ 3R_2O,\ 7H_2O,^2)$$
$$P_2O_5,\ 5MoO_3,\ 2{,}5R_2O,\ nH_2O,^3)$$
$$P_2O_5,\ 5MoO_3,\ 2K_2O,\ 6H_2O.^4)$$

Es sei hervorgehoben, dass von der der Selensäure nahestehenden Schwefelsäure diese Form noch nicht bekannt ist. Am nächsten steht ihr noch das von Friedheim[5]) beobachtete Sulfatarsenat $As_2O_5,\ 8SO_3,\ 5K_2O,\ 6H_2O$, das das Verhältnis zeigt:

$$As_2O_5 : SO_3 = 1 : 8.$$

Ebenso sind hier ein Arsenat- und ein Phosphatchromat mit dem Verhältnis

$$P_2O_5(As_2O_5) : CrO_3 = 1 : 4$$

zu erwähnen.

Die folgende Tabelle enthält die bis jetzt bekannten Verbindungen von Sulfaten, Selenaten und Telluraten mit Phosphaten und Arsenaten.

Alle von mir erhaltenen Verbindungen von Selenaten mit Phosphaten und Arsenaten krystallisieren gut.

Ihre wässerige Lösung zeigt sämtliche Reaktionen der Komponenten.

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **28** (1901), 58.

[2]) Zenker, J. pr. Chem. **58** (1853), 257; Debray, Compt. rend. **66** (1868), 704; Rammelsberg, Berl. Akad. Ber. 1877, 573; Friedheim, Zeitschr. anorg. Chem. **4** (1893), 288.

[3]) Rammelsberg, l. c.; Gibbs, Americ. Chem. J. **3** (1881), 317 u. 402; Friedheim, l. c.

[4]) Friedheim, l. c.

[5]) Zeitschr. anorg. Chem. **6** (1894), 291.

	SO_4H_2	SeO_4H_2	TeO_4H_2
$P_2O_5(As_2O_5) : TeO_3 = 3 : 2$	—	—	$3P_2O_5(As_2O_5)$, $2TeO_3$, $4(NH_4)_2O$, $11H_2O$.
$P_2O_5(As_2O_5) : TeO_3 = 1 : 1$	—	—	$P_2O_5(As_2O_5)$, TeO_3, $2(NH_4)_2O$, $4H_2O$; P_2O_5, TeO_3, $1{,}5K_2O(Rb_2O)$, 4,5 bezw. $17{,}5H_2O$.
$P_2O_5(As_2O_5) : SO_3(SeO_3, TeO_3) = 1 : 2$	$P_2O_5(As_2O_5)$, $2SO_3$, $2R_2O$, $3H_2O$.	$P_2O_5(As_2O_5)$, $2SeO_3$, $2R_2O$, $3H_2O$.	$P_2O_5(As_2O_5)$, $2TeO_3$, $2Na_2O$, $9H_2O$.
$P_2O_5(As_2O_5) : SeO_3 = 1 : 5$	—	$P_2O_5(As_2O_5)$, $5SeO_3$, $3{,}5K_2O$, $5{,}5H_2O$.	—
$As_2O_5 : SO_3 = 1 : 8$	As_2O_5, $8SO_3$, $5K_2O$, $6H_2O$.	—	—

I. Selenatjodate.

Vom Kalium und Ammonium wurden sowohl das Selenatmonojodat als das Selenattrijodat erhalten; vom Rubidium nur das letztere.

1. Kaliumselenatmonojodat,

J_2O_5, $2SeO_3$, $2K_2O$, H_2O oder $JO_3K \cdot SeO_4HK$.

Dieses Salz scheidet sich am besten aus einer Lösung aus, welche Selensäure,[1]) Jodsäure (JO_3H) und Kaliumhydroxyd im molekularen Verhältnis 6 : 1 : 6 enthält. Man konzentriert mässig und lässt bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure krystallisieren.

Reduziert man in diesen Lösungen, unter Beibehaltung des Verhältnisses von Jodsäure zu Kaliumhydroxyd wie 1 zu 6, die Menge der Selensäure auf 5 und 4 Moleküle, so scheidet sich zunächst saures Kaliumjodat und dann Kaliumselenatmonojodat aus.

Steigert man andererseits, indem man das Verhältnis Selensäure zu Jodsäure wie 6 zu 1 bestehen lässt, das Kaliumhydroxyd auf 7,8 und 9 Moleküle, so erhält man das Doppelsalz direkt, aber in weniger guter Ausbeute als bei dem oben genannten Verhältnisse 6 : 1 : 6. Bei diesen letzteren Ansätzen krystallisiert aus der Mutterlauge des Doppelsalzes Kaliumselenat aus.

Reduziert man die Menge des Kaliumhydroxyds, so bildet sich das weiter unten (S. 15) beschriebene Kaliumselenattrijodat.

Das Kaliumselenatmonojodat bildet klare, flache, vierseitige, schräg abgeschnittene Prismen von 5 mm Länge; zuweilen waren die Krystalle nadelförmig. Es ist luftbeständig und verwittert nicht über Schwefelsäure. Wasser

[1]) Die zu diesen Versuchen verwendete Selensäure wurde nach dem Verfahren von Thomsen, Ber. D. chem. Ges. 2 (1869), 598 dargestellt. Dieses hat sich sehr gut bewährt.

zersetzt das Salz: Beim Uebergiessen damit trüben sich die Krystalle zunächst unter Bildung von Jodat, dann tritt Lösung ein; aus dieser erhält man beim Konzentrieren das Salz nicht wieder. Die wässerige Lösung reagiert, wie natürlich, sauer. Da das Selenatmonojodat vom Wasser zersetzt wird, können die Krystalle nicht durch Abwaschen mit Wasser von der Mutterlauge befreit werden, sondern nur durch Pressen zwischen Filtrierpapier.

Analyse.

In den Selenatjodaten wurde der Gehalt an Jodsäure volumetrisch ermittelt. Hierzu wurden die Salze in Wasser gelöst, überschüssiges Jodkalium und verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt und das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$ norm.-Thiosulfat gemessen. Damit nicht auch die Selensäure vom Jodwasserstoff angegriffen wird, muss man in verdünnter Lösung bei gewöhnlicher Temperatur arbeiten und das auf den Zusatz von Schwefelsäure sofort freiwerdende Jod ohne Verzug titrieren. Durch blinde Versuche wurde festgestellt, dass unter diesen Umständen nur die Jodsäure vom Jodwasserstoff reduziert wird.

Zur Bestimmung des Selens wurde die Selensäure zunächst durch Erhitzen mit Salzsäure unter den von F. A. Gooch und P. S. Evans jun.[1]) angegebenen Bedingungen zu seleniger Säure reduziert; die Salze wurden hierzu in etwa 40 ccm Wasser gelöst, 20 ccm konzentrierte Salzsäure (spez. Gew. 1,2) hinzugefügt und so lange gekocht, bis das Volumen der Flüssigkeit sich um $^1/_3$ vermindert hatte. Dann wurde das Selen mittels schwefliger Säure nach H. Rose[2]) gefällt, getrocknet und gewogen. — Das Filtrat lieferte das Alkali.

Die Salze I, IIa und IIb stammen aus einer Lösung, welche die Komponenten $SeO_4H_2 : JO_3H : KOH = 6 : 1 : 6$ enthielt, Salz III aus einer solchen vom Verhältnis 6 : 1 : 9.

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **10** (1895), 253.

[2]) Handb. anal. Chem. 6. Aufl., Bd. II, S. 440.

I. 0,2083 g Subst. verbrauchten 31,7 ccm $^1/_{10}$ norm.-Thiosulfat = 42,3% J_2O_5;
2,1865 g Subst. lieferten 0,4324 g Se = 31,8% SeO_3;
2,1865 g Subst. lieferten 0,9760 g K_2SO_4 = 24,1% K_2O.

IIa. 0,1192 g Subst. verbr. 18,2 ccm $^1/_{10}$ norm.-Thiosulfat = 42,4% J_2O_5.

IIb. 0,1470 g Subst. verbr. 22,35 ccm $^1/_{10}$ norm.-Thiosulfat = 42,3% J_2O_5.

III. 0,2926 g Subst. verbr. 43,9 ccm $^1/_{10}$ norm.-Thiosulfat = 41,7% J_2O_5;
1,7937 g Subst. lieferten 0,3467 g Se = 31,1% SeO_3;
1,6899 g Subst. lieferten 0,7437 g K_2SO_4 = 23,8% K_2O.

Berechnet für: J_2O_5, $2SeO_3$, $2K_2O$, H_2O		Gefunden: I.	IIa.	IIb.	III.
J_2O_5	= 42,01%	42,3	42,4	42,3	41,7
SeO_3	= 31,99	31,8	—	—	31,1
K_2O	= 23,73	24,1	—	—	23,8
H_2O	= 2,27	—	—	—	—
	100,00				

2. Ammoniumselenatmonojodat,

J_2O_5, $2SeO_3$, $2(NH_4)_2O$, H_2O oder $JO_3NH_4 \cdot SeO_4HNH_4$.

Dieses Salz krystallisiert am besten aus einer Lösung von 8 Mol. Selensäure, 1 Mol. Jodsäure (JO_3H) und 7 Mol. Ammoniak bei deren Verdunsten über Schwefelsäure. Man erhält das Salz aber auch beim Verhältnis der Komponenten von 7 : 1 : 6 und 7 : 1 : 7, jedoch weniger gut krystallisiert. Wendet man die beim Kaliumsalz angegebenen Mengenverhältnisse an, nämlich 6 : 1 : 6, so scheidet sich zunächst Jodat aus und dann das Doppelsalz.

Das Salz besitzt Form und Eigenschaften der entsprechenden Kaliumverbindung.

Analyse.

0,3095 g Subst. verbrauchten 52,0 ccm $^1/_{10}$ norm.-Thiosulfat = 46,72% J_2O_5;
1,0756 g Subst. lieferten 0,2327 g Se = 34,77% SeO_3;
1,5488 g Subst. verbrauchten 8,8 ccm norm.-Schwefelsäure = 14,81% $(NH_4)_2O$.

Berechnet für: J_2O_5, $2SeO_3$, $2(NH_4)_2O$, H_2O	Gefunden:
J_2O_5 = 46,99%	46,72
SeO_3 = 35,78	34,77
$(NH_4)_2O$ = 14,69	14,81
H_2O = 2,54	—
100,00	

3. Kaliumselenattrijodat,

$3J_2O_5$, $2SeO_3$, $2K_2O$, $5H_2O$ oder
$JO_3K \cdot 2JO_3H \cdot SeO_4HK \cdot H_2O$.

Reduziert man bei dem oben (S. 12) für das Kaliumselenatmonojodat angegebenen Verhältnis von 6 : 1 : 6 die Menge des Alkalis, so scheidet sich aus Lösungen, welche die Komponenten $SeO_4H_2 : JO_3H : KOH$ = 6 : 1 : 3 oder 6 : 1 : 2 oder 6 : 1 : 1 enthalten, das Kaliumselenattrijodat aus; indessen sind die so erhaltenen Krystalle trübe, plattig und schlecht ausgebildet. Am besten krystallisiert es, wenn man die Selensäure in den Lösungen bedeutend steigert, nämlich aus einer konzentrierten Lösung von 10 Mol. Selensäure, 1 Mol. Jodsäure (JO_3H) und 2 Mol. Kaliumhydroxyd. Die Ausbeute ist klein.

Das Salz bildet farblose, kleine, dicke, zuweilen kurz flachprismatische, sehr gut ausgebildete Krystalle.

Es ist luftbeständig und verwittert nicht über Schwefelsäure.

Wasser zersetzt es; dabei werden die Krystalle zunächst trübe, dann lösen sie sich. Dadurch unterscheiden sie sich unter anderem von den Krystallen des Kaliumtrijodates, welche sich zuweilen aus den obigen Lösungen gleichfalls ausscheiden. Diese bleiben beim Uebergiessen mit Wasser klar.

Analyse.

I. 0,2397 g Subst. verbr. 56,8 ccm $^1/_{10}$ norm.-Thiosulfat = 65,92% J_2O_5;
1,1648 g Subst. lieferten 0,1214 g Se = 16,75% SeO_3.
II. 0,0647 g Subst. verbr. 15,1 ccm $^1/_{10}$ norm.-Thiosulfat = 64,9% J_2O_5;
0,8791 g Subst. lieferten 0,0904 g Se = 16,53% SeO_3;
0,8791 g Subst. lieferten 0,2021 g K_2SO_4 = 12,43% K_2O.

Berechnet für: $3J_2O_5$, $2SeO_3$, $2K_2O$, $5H_2O$		Gefunden: I.	II.
J_2O_5	= 65,27%	65,92	64,9
SeO_3	= 16,57	16,75	16,53
K_2O	= 12,29	—	12,43
H_2O	= 5,87	—	—
	100,00		

4. Rubidiumselenattrijodat,

$3J_2O_5$, $2SeO_3$, $2Rb_2O$, $5H_2O$ oder
$JO_3Rb \cdot 2JO_3H \cdot SeO_4HRb \cdot H_2O$.

Diese Verbindung krystallisiert am schönsten aus einer Lösung von 7 Mol. Selensäure, 1 Mol. Jodsäure (JO_3H) und 4 Mol. Rubidiumhydroxyd. Man erhält sie aber auch, im Gegensatz zum entsprechenden Kaliumsalz, aus Lösungen, welche wesentlich mehr Rubidiumhydroxyd enthalten, nämlich aus einer solchen vom Verhältnis 8 : 1 : 6.

Es sei hier hervorgehoben, dass ein Rubidiumselenatmonojodat auch bei vielfacher Variation der Mengenverhältnisse der Komponenten nicht beobachtet wurde.

Das Rubidiumselenattrijodat bildet, wie das Kaliumsalz, kleine, sehr flächenreiche, gut ausgebildete, klare, glänzende Krystalle. Auch im übrigen verhält es sich wie das Kaliumsalz.

Analyse.

Salz I ist aus einer Lösung vom Verhältnis $SeO_4H_2 : JO_3H : RbOH = 7 : 1 : 4$, Salz II aus einer solchen vom Verhältnis 8 : 1 : 6 erhalten worden.

I. 0,1332 g Subst. verbr. 27,92 ccm $^1/_{10}$ norm.-Thiosulfat = 58,29% J_2O_5;
1,2184 g Subst. lieferten 0,1138 g Se = 15,01% SeO_3;
1,2184 g Subst. lieferten 0,3812 g Rb_2SO_4 = 21,9% Rb_2O.
II. 0,0596 g Subst. verbr. 12,55 ccm $^1/_{10}$ norm.-Thiosulfat = 58,57% J_2O_5.

Berechnet für: $3J_2O_5, 2SeO_3, 2Rb_2O, 5H_2O$	Gefunden: I.	II.
J_2O_5 = 58,24%	58,29	58,57
SeO_3 = 14,78	15,01	—
Rb_2O = 21,74	21,9	—
H_2O = 5,24	—	—
100,00		

5. Ammoniumselenattrijodat,

$3J_2O_5, 2SeO_3, 2(NH_4)_2O, 5H_2O$ oder
$JO_3NH_4 \cdot 2JO_3H \cdot SeO_4HNH_4 \cdot H_2O$.

Dieses Salz erhält man nur bei einer bestimmten Konzentration aus Lösungen von 7 Mol. Selensäure, 1 Mol. Jodsäure (JO_3H) und 1 Mol. Ammoniak: Man löst 1,76 g Jodsäure (= $^1/_{100}$ Mol. JO_3H) in einer Menge verdünnter Selensäure, welche 10,15 g SeO_4H_2 (= $^7/_{100}$ Mol.) enthält, fügt 10 ccm norm.-Ammoniak (= $^1/_{100}$ Mol.) hinzu und konzen-

triert, bis das Gewicht der Lösung 15 g beträgt. Stellt man sie dann über Schwefelsäure, so krystallisiert nach einiger Zeit das Doppelsalz aus. Die Ausbeute beträgt etwa 0,6 g. Ist die Lösung verdünnter, so krystallisiert Ammoniumtrijodat aus; ist sie konzentrierter, so findet über Schwefelsäure überhaupt keine Ausscheidung mehr statt.

Das Salz bildet bis 1 cm grosse, sehr schöne, klare, glänzende, flächenreiche Krystalle, welche denen des Kalium- und Rubidiumsalzes ähnlich sind.

Beim Erhitzen auf 120° zersetzt es sich.

Im übrigen verhält es sich wie die analogen Salze.

Analyse.

I. 0,1232 g Subst. verbr. 30,54 ccm $^1/_{10}$ norm.-Thiosulfat = 69,10% J_2O_5;
1,4759 g Subst. lieferten 0,1630 g Se = 17,75% SeO_3;
0,5998 g Subst. verbr. 17,13 ccm $^1/_{10}$ norm.-Schwefelsäure = 7,45% $(NH_4)_2O$.

II. 0,0687 g Subst. verbr. 17,08 ccm $^1/_{10}$ norm.-Thiosulfat = 69,16% J_2O_5.

Berechnet für: $3J_2O_5$, $2SeO_3$, $2(NH_4)_2O$, $5H_2O$	Gefunden: I.	II.
J_2O_5 = 69,07%	69,10	69,16
SeO_3 = 17,53	17,75	—
$(NH_4)_2O$ = 7,19	7,45	—
H_2O = 6,21	—	—
100,00		

Versuche, Selenatjodate vom Natrium oder Cäsium darzustellen, misslangen.

II. Selenatphosphate.

Vom Kalium wurde sowohl ein Selenatmonophosphat als ein Pentaselenatdiphosphat erhalten, vom Rubidium und Ammonium nur das erstere.

1. Kaliumselenatmonophosphat,

P_2O_5, $2SeO_3$, $2K_2O$, $3H_2O$ oder $PO_4H_2K \cdot SeO_4HK$.

Um dieses Salz rein darzustellen, konzentriert man eine Lösung von Selensäure, Phosphorsäure (PO_4H_3) und Kaliumhydroxyd im Verhältnis 1:2:2 auf dem Wasserbade soweit, dass beim Erkalten sofort Krystallisation eintritt. Lässt man dagegen dieselbe Lösung verdünnt über Schwefelsäure verdunsten, so scheidet sich kein einheitliches Salz aus. Steigert man in der Lösung die Selensäure bis zum Verhältnis $SeO_4H_2 : PO_4H_3 : KOH = 2:2:2$, so bekommt man, wenn man, wie oben, auf dem Wasserbade konzentriert, zwar das Selenatmonophosphat, aber schlecht krystallisiert. Steigert man in den Lösungen das Alkali so, dass auf 1 Mol. Phosphorsäure (PO_4H_3) mehr als 1 Mol. Kaliumhydroxyd kommt, so scheidet sich zunächst primäres Kaliumphosphat und dann das Doppelsalz aus. Vermehrt man in den Lösungen die Phosphorsäure, so gelangt man zu dem unten (S. 21) beschriebenen Pentaselenatdiphosphat.

Das Salz bildet harte, klare, farblose Blättchen von rhombischem Umriss.

Es verwittert nicht über Schwefelsäure.

Beim Uebergiessen mit Wasser trüben sich die Krystalle zunächst, dann tritt Lösung ein. Konzentriert man die Lösung, so krystallisiert zunächst primäres Kaliumphosphat und dann saures Kaliumselenat.

Analyse.

Die Phosphorsäure wurde in diesem und den folgenden Salzen mit Magnesiamischung gefällt.

Um das Alkali zu bestimmen, wurde zunächst das Selen, wie oben bei den Selenatjodaten beschrieben (S. 13), gefällt und gewogen; aus dem Filtrat wurde die Phosphorsäure mit Eisenchlorid beseitigt und das Alkali schliesslich als Sulfat gewogen.

I. 0,4819 g Subst. lieferten 0,1678 g $Mg_2P_2O_7$ = 22,20% P_2O_5;
0,6134 g Subst. lieferten 0,1505 g Se = 39,42% SeO_3;
0,6134 g Subst. lieferten 0,3334 g K_2SO_4 = 29,40% K_2O.

II. 0,1492 g Subst. lieferten 0,0525 g $Mg_2P_2O_7$ = 22,44% P_2O_5;
0,4995 g Subst. lieferten 0,1242 g Se = 39,95% SeO_3;
0,4995 g Subst. lieferten 0,2737 g K_2SO_4 = 29,63% K_2O.

Berechnet für: P_2O_5, $2SeO_3$, $2K_2O$, $3H_2O$	Gefunden: I.	II.
P_2O_5 = 22,24%	22,20	22,44
SeO_3 = 39,78	39,42	39,95
K_2O = 29,52	29,40	29,63
H_2O = 8,46	—	—
100,00		

2. Rubidiumselenatmonophosphat,

P_2O_5, $2SeO_3$, $2Rb_2O$, $3H_2O$ oder $PO_4H_2Rb \cdot SeO_4HRb$.

Man verfährt zur Darstellung dieses Salzes genau wie beim Kaliumsalze, indem man Selensäure, Phosphorsäure (PO_4H_3) und Rubidiumhydroxyd im Verhältnis von 1 : 2 : 2 löst und auf dem Wasserbade so konzentriert, dass beim Erkalten sogleich Krystallisation eintritt.

Es bildet, wie das Kaliumsalz, rhombische Blättchen und verhält sich auch im übrigen wie dieses.

Analyse.

0,2778 g Subst. lieferten 0,0759 g $Mg_2P_2O_7$ = 17,42% P_2O_5;
0,9192 g Subst. lieferten 0,1810 g Se = 30,64% SeO_3;
0,9192 g Subst. lieferten 0,6159 g Rb_2SO_4 = 45,41% Rb_2O.

Berechnet für: P_2O_5, $2SeO_3$, $2Rb_2O$, $3H_2O$		Gefunden:
P_2O_5	= 17,24%	17,42
SeO_3	= 30,86	30,64
Rb_2O	= 45,35	45,41
H_2O	= 6,55	—
	100,00	

3. Ammoniumselenatmonophosphat,

P_2O_5, $2SeO_3$, $2(NH_4)_2O$, $3H_2O$ oder $PO_4H_2NH_4 \cdot SeO_4HNH_4$.

Man stellt dieses Salz genau wie die beschriebenen Analogen vom Kalium und Rubidium dar.

Es stimmt auch in der Krystallform und in seinen übrigen Eigenschaften mit jenen überein.

Analyse.

0,4326 g Subst. lieferten 0,1746 g $Mg_2P_2O_7$ = 25,73% P_2O_5;
1,0462 g Subst. lieferten 0,2956 g Se = 45,41% SeO_3;
1,0462 g Subst. verbrauchten 7,54 ccm norm.-Schwefelsäure = 18,79% $(NH_4)_2O$.

Berechnet für: P_2O_5, $2SeO_3$, $2(NH_4)_2O$, $3H_2O$		Gefunden:
P_2O_5	= 25,62%	25,73
SeO_3	= 45,82	45,41
$(NH_4)_2O$	= 18,81	18,79
H_2O	= 9,75	—
	100,00	

4. Kaliumpentaselenatdiphosphat,

P_2O_5, $5SeO_3$, $3,5K_2O$, $5,5H_2O$ oder
$2PO_4H_2K \cdot 5SeO_4HK \cdot H_2O$.

Dieses Salz erhält man leicht aus einer konzentrierten Lösung von 1 Mol. Selensäure, 4 Mol. Phosphorsäure (PO_4H_3)

und 1 Mol. Kaliumhydroxyd beim Stehen über Schwefelsäure (vergl. über die Mengenverhältnisse das beim Kaliumselenatmonophosphat (S. 19) Gesagte).

Es bildet einzelne, klare, stabförmige, mehr oder weniger flache, gerade abgeschnittene Krystalle von bis 5 mm Länge.

Es ist luftbeständig und verwittert nicht über Schwefelsäure.

Im Wasser ist es leicht löslich; beim Uebergiessen damit trüben sich die Krystalle nicht. Die wässerige Lösung liefert beim Konzentrieren zunächst primäres Kaliumphosphat, dann saures Selenat.

Analyse.

I. 0,4663 g Subst. lieferten 0,0869 g $Mg_2P_2O_7$ = 11,88 % P_2O_5;
0,5220 g Subst. lieferten 0,1708 g Se = 52,58 % SeO_3;
0,5220 g Subst. lieferten 0,2626 g K_2SO_4 = 27,20 % K_2O.

II. 0,2522 g Subst. lieferten 0,0479 g $Mg_2P_2O_7$ = 12,11 % P_2O_5;
0,2534 g Subst. lieferten 0,0823 g Se = 52,20 % SeO_3;
0,2534 g Subst. lieferten 0,1261 g K_2SO_4 = 26,91 % K_2O.

Berechnet für: P_2O_5, $5\,SeO_3$, $3{,}5\,K_2O$, $5{,}5\,H_2O$		Gefunden: I.	II.
P_2O_5	= 11,77 %	11,88	12,11
SeO_3	= 52,67	52,58	52,20
K_2O	= 27,35	27,20	26,91
H_2O	= 8,21	—	—
	100,00		

III. Selenatarsenate.

Ich erhielt von diesen Verbindungen, wie bei den Selenatphosphaten, vom Kalium, Rubidium und Ammonium die Selenatmonoarsenate, vom Kalium ausserdem das Pentaselenatdiarsenat. Sie entsprechen nach Bildung und Eigenschaften völlig den Selenatphosphaten.

1. Kaliumselenatmonoarsenat,

As_2O_5, $2SeO_3$, $2K_2O$, $3H_2O$ oder $AsO_4H_2K \cdot SeO_4HK$.

Man konzentriert zur Darstellung dieses Salzes eine Lösung von 1 Mol. Selensäure, 2 Mol. Arsensäure (AsO_4H_3) und 2 Mol. Kaliumhydroxyd auf dem Wasserbade so weit, dass beim Erkalten sogleich die Ausscheidung des Salzes eintritt.

Es bildet, wie das entsprechende Selenatphosphat, kleine Täfelchen von rhombischem Umriss.

Das Salz verwittert nicht über Schwefelsäure.

Die Krystalle lösen sich leicht in Wasser, wobei sie sich zunächst trüben.

Analyse.

Die Arsensäure wurde mit Magnesiamischung gefällt und als $Mg_2As_2O_7$ gewogen. —

Das Selen wurde, wie bei den Selenatjodaten (S. 13), abgeschieden. Das Filtrat wurde mit Schwefelwasserstoff vom Arsen befreit, und das Alkali darin als Sulfat bestimmt.

0,4120 g Subst. lieferten 0,1751 g $Mg_2As_2O_7 = 31,46\%$ As_2O_5;
0,4015 g Subst. lieferten 0,0867 g $Se = 34,70\%$ SeO_3;
0,4015 g Subst. lieferten 0,1944 g $K_2SO_4 = 26,19\%$ K_2O.

Berechnet für: As_2O_5, $2SeO_3$, $2K_2O$, $3H_2O$	Gefunden:
$As_2O_5 = 31,65\%$	31,46
$SeO_3 = 34,97$	34,70
$K_2O = 25,95$	26,19
$H_2O = 7,43$	—
100,00	

2. Rubidiumselenatmonoarsenat,

As_2O_5, $2SeO_3$, $2Rb_2O$, $3H_2O$ oder $AsO_4H_3Rb \cdot SeO_4HRb$.

Man verfährt bei der Darstellung dieses Salzes genau wie bei der des entsprechenden Kaliumsalzes.

Es bildet glänzende, rhombische Blättchen.

Analyse.

0,3638 g Subst. lieferten 0,1226 g $Mg_2As_2O_7 = 24{,}95\%$ As_2O_5;
0,6296 g Subst. lieferten 0,1100 g $Se = 28{,}08\%$ SeO_3;
0,6296 g Subst. lieferten 0,3646 g $Rb_2SO_4 = 40{,}53\%$ Rb_2O.

Berechnet für: As_2O_5, $2SeO_3$, $2Rb_2O$, $3H_2O$	Gefunden:
$As_2O_5 = 25{,}23\%$	24,95
$SeO_3 = 27{,}88$	28,08
$Rb_2O = 40{,}97$	40,53
$H_2O = 5{,}92$	—
100,00	

3. Ammoniumselenatmonoarsenat,

As_2O_5, $2SeO_3$, $2(NH_4)_2O$, $3H_2O$ oder
$AsO_4H_2NH_4 \cdot SeO_4HNH_4$.

Man erhält dieses Salz analog den beiden vorhergehenden in der Form von sehr kleinen, schillernden, schuppenförmigen Blättchen.

Analyse.

0,3919 g Subst. lieferten 0,1902 g $Mg_2As_2O_7 = 35{,}93\%$ As_2O_5;
0,6303 g Subst. lieferten 0,1538 g $Se = 39{,}21\%$ SeO_3;
0,6303 g Subst. verbrauchten 38,4 ccm $^1/_{10}$ norm.-Schwefelsäure
$= 15{,}88\%$ $(NH_4)_2O$.

Berechnet für: As_2O_5, $2SeO_3$, $2(NH_4)_2O$, $3H_2O$	Gefunden:
As_2O_5 = 35,80%	35,93
SeO_3 = 39,56	39,21
$(NH_4)_2O$ = 16,23	15,88
H_2O = 8,41	—
100,00	

4. Kaliumpentaselenatdiarsenat,

As_2O_5, $5SeO_3$, $3{,}5K_2O$, $5{,}5H_2O$ oder
$2AsO_4H_2K \cdot 5SeO_4HK \cdot H_2O$.

Dieses Salz scheidet sich aus einer konzentrierten Lösung von 1 Mol. Selensäure, 4 Mol. Arsensäure (AsO_4H_3) und 1 Mol. Kaliumhydroxyd beim Verdunsten über Schwefelsäure aus.

Es bildet einzelne, klare, gerade abgeschnittene, flache Prismen.

In Wasser ist es leicht löslich und trübt sich dabei nicht.

Es ist luftbeständig und verliert über Schwefelsäure kein Wasser.

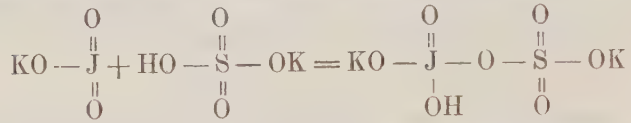
Analyse.

0,5275 g Subst. lieferten 0,1248 g $Mg_2As_2O_7$ = 17,51% As_2O_5;
0,7091 g Subst. lieferten 0,2172 g Se = 49,23% SeO_3;
0,7091 g Subst. lieferten 0,3383 g K_2SO_4 = 25,80% K_2O.

Berechnet für: As_2O_5, $5SeO_3$, $3{,}5K_2O$, $5{,}5H_2O$	Gefunden:
As_2O_5 = 17,77%	17,51
SeO_3 = 49,09	49,23
K_2O = 25,49	25,80
H_2O = 7,65	—
100,00	

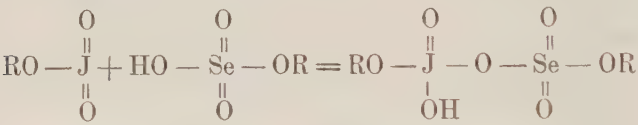
IV. Konstitution der beschriebenen Salze.

Man wird annehmen dürfen, dass die Konstitution der Selenatjodate derjenigen der übrigen Verbindungen der Jodsäure mit Säuren der sechsten Gruppe analog ist. Blomstrand[1]) sieht diese Salze, z. B. das Kaliumsulfatjodat $JO_3K \cdot SO_4HK$, so entstanden an, dass sich 1 Mol. Monokaliumsulfat an 1 Mol. Jodat unter Aufrichtung von 1 Atom doppelt an das Jod gebundenen Sauersoff anlagert:



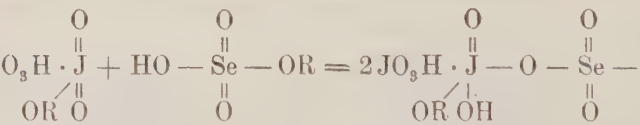
Jodat. Kaliummonosulfat. Kaliumsulfatmonojodat.

Die Selenatmonojodate wären diesem Sulfatjodate entsprechend zu formulieren:



Jodat. Saures Selenat. Selenatmonojodat.

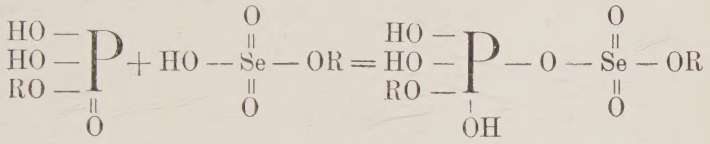
Bei den Selenattrijodaten lässt sich nicht entscheiden, ob ein Sauerstoffatom der beiden Jodsäuremoleküle oder ein solches des Jodatmoleküles mit dem sauren Selenat reagiert hat. Es erscheint jedoch die Annahme am einfachsten, dass es, analog den Selenatmonojodaten, ein Sauerstoffatom des Jodates ist, was folgende Formulierung ergiebt:



Trijodat. Saures Selenat. Selenattrijodat.

[1]) Journ. pr. Chem. [2] **40** (1889), 305.

Ebenso wie die Selenatjodate kann man auch die Selenatphosphate ansehen. In den Selenatmonophosphaten hätte sich demnach an 1 Mol. primäres Phosphat unter Aufrichtung von dessen doppelt gebundenen Sauerstoffatom 1 Mol. saures Selenat angelagert:



Primäres Phosphat. Saures Selenat. Selenatmonophosphat.

Für die Selenatmonoarsenate gilt das entsprechende.

Dagegen lässt sich weder auf Grund von diesem Prinzip noch nach der von Friedheim[1]) für verwandte Verbindungen vertretenen Auffassung (Phosphat- und Arsenatsulfate) eine befriedigende Konstitutionsformel der Pentaselenatdiphosphate bezw. -arsenate aufstellen. Am anschaulichsten bleibt bis auf Weiteres für diese Salze die oben benutzte Formulierung als Doppelsalz.

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 6 (1894), 273.

München, 1903.

Laboratorium für angewandte Chemie.